Beiträge
zur Kenntniß
der
Homologen des Mesitylens.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Krull
aus Eckernförde, Provinz Schleswig-Holstein.

Rostock.
Carl Boldt's Buchdruckerei.
1875.

Nachdem in einer jüngst vom Herrn Professor Jacobsen publicirten Arbeit (Bericht d. d. chem. Ges. in Berlin 1874, S. 1430) die Existenz mehrerer dem Mesitylen homologen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen, hat derselbe gütigst die nähere Untersuchung ihrer Derivate mir überlassen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen hier zusammengestellt werden.

Bekanntlich haben Fittig's Arbeiten über die Natur des Mesitylens wesentlich die Möglichkeit der directen Ueberführung von Fettkörpern in aromatische zuerst festgestellt, da solche eben von vielen Forschern bis dahin für nicht wahrscheinlich gehalten wurde (Kekulé, Annalen der Chemie und Pharm., Band 137, S. 130). Es existirt eine ziemlich umfangreiche Litteratur über die Condensationsproducte des Acetons; doch sind hier nur besonders hervorzuheben: der Mesitaether $C_6H_{10}O$, das Acetophoron $C_9H_{14}O$ und das Mesitylen oder Trimethylbenzol C_9H_{12}. Die beiden ersten nicht aromatischen Körper entstehen durch Wasserentziehung mittelst Alkalien, Aetzkalk oder concentrirter Schwefelsäure aus dem Aceton $2\,C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$ und $3\,C_3H_6O - 2\,H_2O = C_9H_{14}O$; das letztere ebenfalls durch Schwefelsäure und Wärme, und zwar ist vergeblich versucht worden, durch andere wasserentziehende Körper, wie Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink, dasselbe daraus zu gewinnen. Nach der bekannten Hypothese von Baeyer treten bei der Mesitylenbildungsreaction aus drei Molekülen Aceton zugleich drei Moleküle Wasser aus, indem die Reste sich direct zu Trimethylbenzol vereinigen und so schlösse sich diese Reaction als Endglied den beiden vorigen an.

Man hat mehrfach bei der Mesitylen-Darstellung höher siedende wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe bemerkt, wie Fittig und Brückner, H. Rose (Berl. Ber. 1874, S. 1430) und A. Holtmeyer (Zeitschrift f. Chem. 1867, S. 686) anführen; ebenso Jacobsen (Ann. 146, S. 95) und ist von letzterem (Berl. Ber. 1873,

S. 1430) nachgewiesen, daß aus reinem Dimethylketon kein solcher höherer Kohlenwasserstoff, (der sich durch wesentliche Kennzeichen vom Mesitylen unterscheidet), entsteht, sondern daß diese sich aus einer Beimischung höherer Ketone, wie Methylaethylketon herleiten.

Ich habe deshalb rohes Aceton vom Siedepunkt 61—64° drei Vol. vom Siedepunkt 70—78°, also wesentlich aus Methylaethylketon bestehend, zwei Vol. englische Schwefelsäure, 3,5 Vol. mit 1 Vol. Wasser verdünnt, gemischt, die Mischung längere Zeit (24—48 Stunden) digerirt, und aus einer halbgefüllten Retorte, mit ca. 1/3 Vol. Sand gemischt, destillirt. Die Operation ist nach 4—6 Stunden, während deren die Temperatur des Dampfes nicht über 110° steigt, beendigt. Zuerst geht Aceton, gemischt mit Kohlenwasserstoffen, über, später schwereres Oel und Wasser, und während des ganzen Processes entwickeln sich große Mengen schwefliger Säure. Wenn schließlich der Retorteninhalt aufschäumt, ist jedenfalls kein mesitylenartiger Körper mehr darin. Aus 3,75 Ko. Ketonen wurden 700 gr. Oel erhalten, welches, mit Wasser und Natronlauge mehrfach geschüttelt, 420 gr. hellgelbes Oel hinterließ. Rectificirt verlor dies 150 gr. unter 125°; bei 370° ohne Zersetzung einen beträchtlichen, kalten, festen harzartigen Rückstand hinterlassend, aus welchen auch der erste Retortenrückstand wesentlich besteht. Aus dem erhaltenen Destillat wurden nun durch vielfaches Fractioniren und Rectificiren über Natrium sieben Fractionen erhalten, welche nach wiederholter Fractionirung zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen destillirten.

Siedepunkt.	Menge.		Spec. Gew. bei 19°
157—165° . . .	9 gr.	—	0,845.
175—180° . . .	11 „	—	0,855.
195—200° . . .	27 „	—	0,867.
215—220° . . .	24 „	—	0,877.
231—236° . . .	16 „	—	0,888.
255—260° . . .	20 „	—	0,903.
275—280° . . .	16 „	—	0,922.
	123 gr.		

Außerdem blieb noch ein Oel von 295—300° Siedepunkt, sowie noch höher siedendes.

In ihren physikalischen Eigenschaften stellen sich diese Kohlenwasserstoffe dar als eine fortlaufende Reihe, deren Siedepunkt, deren Dichtigkeit und Consistenz in regelmäßigen Abständen zunimmt. Abgesehen vom ersten, dem Mesitylen, sind das Dimethylaethyl- und Methyldiaethylbenzol leicht bewegliche, farblose Flüssigkeiten, während das Triaethylbenzol schon öliger und die folgenden zunehmend einem fetten Oele ähnlicher werden, ohne gerade dickflüssig zu sein. Der Geruch der ersten ist besonders beim Erwärmen aromatisch, schwach kampferartig, während die letzten einen deutlichen Fettgeruch zeigen, der vielleicht Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Eine andere Destillation mit etwas weniger hoch siedendem Keton hatte dieselben Producte gegeben. Man darf dem Destillationsgemisch nicht zu viel Sand zusetzen, weil sonst der kohlige fest verkittende Rückstand nicht aus den Retorten zu entfernen ist, und man die Arbeit, welche bis dahin ruhig verläuft, unterbrechen kann, sowie starkes Aufschäumen eintritt.

Um vielleicht auf anderem Wege eine bessere Ausbeute zu erhalten, und weil sich bei längerem Digeriren obiger Mischung ein dunkelgrünes Oel abscheidet, sowie weil Schwefelsäure von verschiedener Verdünnung dieselbe Condensation bewirkt, so wurden in 6 zugeschmolzenen Röhren je 30 gr. Aceton mit $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Vol. Schwefelsäure mit und ohne Wasser 8 bis 20 Stunden etwa 100^0 erwärmt. Hierbei wurden in gleicher Weise 5 bis 16 gr. eines grünbraunen Oeles neben einer wässrigen Flüssigkeit erhalten. Das Oel destillirt gab den bekannten, in Spiritus nicht, in Aether leicht löslichen Rückstand, bei 156^0 bis 220^0 Siedepunkt aber Mesitylen und höher siedende Oele (über Natrium rectifizirt). Die schwefelsaure wässrige Lösung aber, mit Bleioxyd gesättigt, ergab ein sehr leicht lösliches Bleisalz, was beim Abdampfen nicht krystallisirte, sondern sich zersetzte, deshalb nicht wohl Mesitylensulfosalz sein konnte.

Die oben angeführten Kohlenwasserstoffe haben einen völlig constanten Siedepunkt von ungefähr 19^0 Differenz; sie sind nur durch langwieriges Fractioniren zu trennen; man ist somit versucht, dieselben für eine dem ersten, dem Mesitylen homologe Reihe zu halten mit constanter Zunahme von CH_2. Nach

meinen Versuchen, welche aber die Constitution der letzten nicht darlegen, halte ich dies für wahrscheinlich, während die Constitution der drei ersten nach der oben citirten Arbeit von Jacobsen keinem Zweifel unterliegt. Nachdem ein Versuch der Reinabscheidung des Kohlenwasserstoffs aus dem dimethylaethylsulfosauren Baryum durch Destillation mit Schwefelsäure nur sehr geringe Ausbeute, dagegen Verkohlung des Salzes mit SO_2-Entwicklung ergeben, wovon wohl ein kleiner Säureüberschuß der Grund, denn nach Jacobsen läßt sich für dieses Salz die Operation glatt ausführen, mußte ich bei der geringen Menge meines Materials darauf verzichten, dasselbe weiter zu reinigen, sondern verarbeitete die durch Fractioniren nicht mehr veränderten Körper.

Aus der ersten Fraction (157 – 165°), die sich sehr leicht in gewöhnlicher engl. Schwefelsäure löste und damit zu einem Krystallbrei gestand, wurde in gewöhnlicher Weise das Baryumsulfosalz in Form langer zweiseitig zugespitzter Prismen erhalten. Es krystallisirt sehr schön aus der erkalteten Lösung, ist sehr leicht löslich, verwittert leicht an der Luft sowie beim Erwärmen unter Wasser. Es ist demnach mit dem von Jacobsen, Fittig und Rose beschriebenen mesitylenschwefelsauren Baryum identisch.

$(C_6\ H_2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ SO_2O - \end{matrix} \right| 2\,Ba + 9\,H_2O$ löslich in 15 Th. Wasser bei 18° (Jacobsen, Ann. 146, S. 95. Rose, ibid. 164, S. 55. Fittig, ibid. 141, S. 141).

Dimethylaethylbenzol.

$C_{10}\ H_{14}$. Siedepunkt 180 — 2°. Spec. Gew. 0,8644 (J.).

Beim Verdunsten der Lösung des vorerwähnten Baryumsalzes hatte sich eine ganz geringe Menge eines schwerer löslichen schneeweißen schaumartigen Salzes an der Oberfläche ausgeschieden. Dasselbe wurde erhalten aus der Fraction (175—180° Sdp.).

In einem 20° warmen Gemisch englischer und rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff leicht auf und nach längerem Stehen krystallisirt die Sulfosäure in langen feinen Nadeln; sie erfordert ziemlich viel Wasser zur Lösung. Das Barymsalz durch Uebersättigen mit Barymcarbonat erhalten, schied sich beim Verdunsten der Lösung als eine Decke von lockeren irisirenden, undeutlichen Krystallschuppen aus. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in 37 Theilen Wasser löslich und enthält kein Krystallwasser und ist demnach identisch mit dem von Jacobsen (Berl. Ber. 1874, S. 1434) beschriebenen dimethylaethylsulfosauren Barym.

$C_{10}H_{11}Br_3$. Das Tribromderivat (Schmelzpunkt 218°) nach Jacobsen durch überschüssiges Brom entstehend: Lange in kaltem und heißem Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln.

$C_{10}H_{12}Br_2$. Dibromdimethylaethylbenzol, erhalten durch vorsichtiges Eintragen von Brom in das gut gekühlte Oel, was sich anfangs kirschroth färbte, später zu einem Krystallbrei gestand. So auch durch Abdunstenlassen von Brom neben dem ausgebreiteten Oel unter einer Glasglocke entsteht ein fester Krystallbrei, aus Di- und Monobromid bestehend. Durch Waschen mit Aether gereinigt, fällt die Dibromverbindung aus heißem Alkohol, worin sie nicht schwer löslich, beim Erkalten als Haufwerk sehr feiner Nadeln heraus, welche bei langsamer Kühlung halbzolllang werden. Sehr leicht löslich in Benzol, Aether oder Chloroform, woraus es, wie alle folgenden Brom- und Chlorderivate, sehr schön krystallisirt in langen oder breiteren seidenglänzenden Nadeln.

Schmelzpunkt 198°. 0,119 Substanz gaben, mit CaO geglüht, 0,147 Ag Br = 0,0626 Br = 52,6 %. Die Theorie verlangt für 1., 2. und 3. Brom 37,55, 54,79 und 64,70 %.

$C_{10}H_{13}Br$. Das Monobromid siedet bei etwa 235° und wird in Winterkälte nicht fest.

$C_{10}H_{12}Cl_2$. Durch Einleiten von trocknem Chlorgas in das gekühlte Oel wurde dies anfangs kirschroth gefärbt, dann in einen Krystallbrei verwandelt. Dieser wurde mit warmem Wasser gewaschen, in Aether gelöst. Beim Verdunsten hinterließ die Lösung ein dickes, mit feinen Krystallen durchsetztes Oel. Die vom Oel mechanisch getrennten Krystalle in Alkohol heiß gelöst, schieden sich beim Erkalten in 10 mm. langen Spießen aus, welche rein abgepreßt, seidenglänzend, sehr weiß und ganz rein sind. Sie schmelzen bei 191—192°, sublimiren schon eher in glänzenden Nadeln. 0,107 Substanz mit NO_3H und $AgNO_3$ zersetzt, gaben 0,158 AgCl = 0,039 Cl = 36,4 %
0,121 mit CaO geglüht, gaben 0,174 „ = 0,0429 „ = 35,4 %

Die Theorie verlangt für 1., 2. und 3. Cl 21,07, 35,0 und 43,0 %.

$C_{10}H_{13}Cl$. Aus dem flüssigen Rückstande wurde bei 225—245° ein kirschroth gefärbtes Oel erhalten neben sehr kohlig-gummösem Rückstande.

Dies Oel ist wesentlich das Monochlorid, es erstarrt nicht in der Kälte.

$C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. Trinitrodimethylaethylbenzol. Der Kohlenwasserstoff in einem, durch Schneewasser gekühlten, Gemische rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, durch langsames Eintröpfeln und Schütteln gelöst, hatte sich nach mehrstündigem Stehen theils in ein ausgeschiedenes Oel verwandelt. Durch Waschen mit Wasser und Sodalösung nach dem Abscheiden in Wasser wurde eine Verbindung in rhombischen Prismen und sechsseitigen Tafeln krystallisirt erhalten. Die Krystalle, in Alkohol nicht zu schwer, in Aether leicht löslich, schmolzen bei 200—205° und sublimirten.

0,361 gaben 48 cc. N bei 15° C und 770 mm Luftdruck

C_{10} = 120 :	44,61 %	—
H_{11} = 11 :	4,09 „	—
N_3 = 42 :	15,61 „	15,77 %
O_6 = 96 :	35,69 „	—
Rechnung.	100,00	Versuch.

Methyldiaethylbenzol.

$C_{11}H_{16}$. Siedepunkt 198—200; spec. Gew. 0,879 (J.).

Die folgende Fraction jener Oele 195—200° löst sich erst nach längerem Schütteln und Erwärmen in dem Gemisch von engl. und rauchender Schwefelsäure, woraus die Sulfosäure nach längerer Zeit in nicht erkennbaren Krystallen anschießt.

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba$. Das Baryumsulfosalz, in der bekannten Weise dargestellt, scheidet sich wie das Vorige als weiße leichte Schuppendecke auf der verdunstenden Lösung ab. In siedendem Wasser schwer löslich (wegen seiner fettigen Oberfläche wird es schwer benetzt) krystallisirt es bei langsamem Erkalten partiell in hübschen mikroskopischen sechsseitigen Tafeln mit 2 stumpferen Winkeln.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz ist ein lockeres weißes Pulver, zersetzt sich über 160°.

Es ist bei 14° in 76 Th. Wasser löslich, schwer in Alkohol, und enthält kein Krystallwasser.

0,456 gaben 0,175 $BaSO_4$ = 22,5 % Ba.
1,238 gaben 0,478 „ = 22,72 „ „

Die Theorie verlangt 23,18%.

0,460 des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren nach 14stündigem Trocknen bei 100° nur 0,003 an Gewicht.

22,77 gr. der heiß gesättigten, dann bei 14° filtrirten Lösung hinterließen 0,295 trocknen Rückstand

0,295 : 22,77 = 1 : 77.

$C_{11}H_{15}SO_3K + 4H_2O$. Methyldiaethylbenzolsulfosaures Kalium. Wurde durch Ausfällen des Vorigen mit Kaliumsulfat gewonnen. Nach dem Einengen gesteht die Lösung zu einem Haufwerk mikroskopischer, ganz dünner rhombischer, fast Rechtecken gleichender Blättchen. Seidenglänzend, in warmem Wasser sehr leicht löslich, leicht verwitternd. 1,700 des durch Pressen in Filtrirpapier möglichst getrockneten Salzes, längere Zeit bis 140° erwärmt, erlitten 0,409 Verlust = 24,07 %.

Theorie für

$$\left\{\begin{array}{l} C_{11}H_{15}SO_3K = 266{,}2 \\ \quad (H_2O)_4 \qquad 72{,}0 = 21{,}3\,\% \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} C_{11}H_{15}SO_3K = 266{,}2 \\ \quad (H_2O)_5 \qquad 80{,}0 = 25{,}25\,\% \end{array}\right.$$

Es ist löslich in 95 Theilen absol. Alkohols bei 17°. 20,880 Lösung hinterließen 0,174 trocknes = 0,220 Salz.

Es ist bei 17° in 13 Theilen Wasser löslich. 7,933 Lösung ließen 0,456 Rückstand = 0,580 Salz. 0,456 trocknen Salzes gaben 15,03 % Kalium. Die Formel verlangt 14,72 % Kalium.

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Mg + 7H_2O$. Das Magnesiumsalz durch Umsetzen der Barymsulfosalzlösung mit Magnesiumsulfat erhalten, krystallisirt aus concentrirter Lösung in büschlich verfilzten, sehr leicht löslichen Nadeln. Aus heißer Lösung krystallisirt und zwischen Papier getrocknet, verloren beim längern Erwärmen über 100°

0,868 — 0,185 = 21,31 %

Die Theorie verlangt 20,86 % für $7H_2O$

23,15 % für $8H_2O$

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Sr + 7H_2O$. Das Strontiumsalz durch Sättigen der mit SO_4H_2 vom Baryum getrennten Säure, mit Strontiumcarbonat, krystallisirt aus der concentrirten Lösung beim Erkalten in blumenkohlartigen Warzen, die aus verfilzten Haaren bestehen. Aeußerst leicht löslich.

0,250 verloren, bei 130° getrocknet, 0,048 = 19,2 %

Theorie: 19 % für 7 H_2O und 21 % für 9 H_2O.

Die Elementaranalyse dieses Kohlenwasserstoffs ergab aus

0,185 : 0,6005 CO_2 = 0,1638 C = 88,5 % C

0,1732 H_2O = 0,019244 = 10,4 % H

Die Formel $C_{11}H_{12}$ verlangt C 89,19 %
H 10,81 %
100,00

$C_{11}H_{13}Br_3$. Das Tribromderivat, von Herrn Professor Jacobsen dargestellt, schmilzt bei 206°, ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, krystallisirt in feinen Nadeln.

$C_{11}H_{14}Br_2$. Dibromderivat. Sowohl durch vorsichtiges Eintragen von Brom in das kalte Oel, wie auch durch Stehen einer dünnen Schicht desselben in Bromdampf erhalten. Es fällt aus kochendem Alkohol, worin es nicht schwer löslich, beim Erkalten in feinen Nadeln. Es erscheint als eine wollig-asbestähnliche glänzende lockre Masse, aus Chloroform oder Petroleumäther in zolllangen feinen Prismen. Beide Krystallisationen schmolzen bei 195—196°

0,197 gaben 0,227 Ag Br = 0,097 Br = 49,24 %
0,248 gaben 0,287 „ 0,121 „ 49,— %

Nach der Theorie erfordern 1 Br : 35,24; 2 Br 52,38 und 3 Br 62,30 %.

$C_{11}H_{15}Br$. Der mit verdünnter Natronlauge gewaschene Rückstand wurde destillirt. Bei 260° ging ein prächtig rothes Oel über, im Wesentlichen Monobromderivat. Bei 280° trat Zersetzung mit Hinterlassung eines dunklen gummösen Rückstandes ein.

$C_{11}H_{14}Cl_2$. Dichlorderivat. Trocknes Chlorgas wird beim Einleiten in das Oel stark absorbirt. Es entsteht ein Gemenge feiner Nadeln mit farblosem Oel. Die Krystalle, durch Absaugen mit Papier getrennt, mit Aether gewaschen und gepreßt, sind schneeweiß, schmelzen bei 176°, erstarren bei 171°.

0,0915 gaben 0,121 Ag Cl = 0,029887 Cl = 32,66 %.

Nach der Theorie für 1 Cl : 19,45; 2 Cl 32,72; 3 Cl 42,32. Das ganze, vorher von Säure befreite Oel hatte, analysirt, folgende Zahl gegeben:

0,401 = 0,650 Ag Cl = 0,16055 Cl = 40 %.

Es wurde darauf destillirt; von 220 – 243° ging ein schon blaurothes Oel über, bei 243° farblose Tröpfchen, über 250° trat Zersetzung ein mit Hinterlassung des gewöhnlichen Rückstandes.

0,215 dieses rothen Oeles gaben 0,155 Ag Cl = 0,038 Cl = 18 %. Es ist also anzunehmen, daß hier wie in den analogen Fällen höher chlorirte (bromirte) Verbindungen nebenher entstanden, die sich nicht destilliren lassen.

$C_{11} H_{15} Cl$. Das Monochlorid hat demnach ca. 240° Siedepunkt, weil aber die letzten Tropfen bei 250° bald im Abflußrohre krystallisirten, ist bei dieser Temperatur schon Dichlorid übergegangen.

Bei dieser Gelegenheit kann ich die Bemerkung nicht unterlassen, daß es unmöglich war, eine größere Präcision zu erlangen, weil ich durchweg nur minimale Quantitäten zur Verfügung hatte.

$C_{11} H_{13} (NO_2)_3$. Die Trinitroverbindung, wie die vorige erhalten, ist leicht in Aether, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, nicht in Wasser löslich, krystallisirt in glänzenden kurzen rhombischen Säulchen. Die aus der Fraction (195—200°) dargestellte schmolz bei 98—102° und erstarrte 10° niedriger, die aus einer kleinen Quantität des Oeles, bei 200—205° siedend, schmolz bei 101—105°, bei 99° erstarrend. Dieser auffallend niedrige Schmelzpunkt veranlaßte eine sorgfältige Analyse.

0,188 gaben 23,25 cc. N bei 7,5° und 769,5mm Luftdruck, was 15,11 % N entspricht.

$$0{,}275 = \begin{cases} 0{,}465\ CO_2 \text{ und } 0{,}103\ H_2O \\ 0{,}1289\ C = 0{,}01145 H \end{cases}$$

	Theorie.		Versuch.
C_{11} = 132	= 46,67 %	—	46,14
H_{13} = 13	= 4,62	—	4,16
N_3 = 42	= 14,84	—	15,11
O_6 = 96	= 33,87	—	—
	100,00		

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte noch ein Nitroproduct in ziemlich reinen Krusten, was bei 75—80° schmolz, dessen Analyse aber keine brauchbaren Resultate gab.

$C_{11} H_{13} \begin{cases} NO_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$ Das Nitrodiamidomethyldiaethylbenzol. 1,5 Gramm obiger bei 100° schmelzender Krystalle wurden in alkoholischem Am-

moniak gelöst; durch die Lösung zwei Tage lang SH_2gas geleitet, während sie mit vorgelegtem Rückflußkühler zum Sieden erwärmt war, hierauf selbige eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen und der filtrirte, beim Stehen sich trübende Auszug mit Ammon gefällt. So wurde diese Amidbase, als braunes, amorphes, in Alkohol leicht lösliches Pulver erhalten. Die intensiv rothe alkoholische Lösung hinterließ bei fast völligem Verdunsten eine kleine dunkelrothe Krystallmasse. Diese Verbindung ist eine schwache Base; ihre salzsaure Lösung zersetzt sich beim Verdampfen; ihre goldgelbe salzsaure Lösung in Alkohol giebt bei raschem Abdunsten gelbe Krystallkrusten. In ziemlich viel Wasser siedend gelöst krystallisirt sie beim Erkalten in strohgelben, mikroskopischen Säulchen mit graden Endflächen, welche sich mit rother Salpetersäure sofort zersetzen und lösen.

Holtmeyer, (Zeitsch. f. Chem. 1867, S. 686, Promotionsschrift) hatte bei der Mesitylendarstellung einen bei 195° siedenden Kohlenwasserstoff gefunden, dem er die Constitution $C_{11}H_{14}$ zuschreibt, welches mit 4 Br eine Verbindung von 196—202° Schmelzpunkt giebt, ferner eine Trinitroverbindung aus kochendem Alkohol in glänzenden Nadelbüscheln krystallisirend, mit rauchender Salpeterschwefelsäure und endlich ein Barymsalz, der Sulfosäure in fettglänzenden Nadeln obiger Formel entsprechend. Dieser Kohlenwasserstoff scheint eben ein Gemisch der Homologen des Mesitylens zu sein, aus dem entweder das eine oder andere Constituens seinen Charakter wesentlich manifestirte.

Triaethylbenzol.

$C_{12}H_{18}$. Siedepunkt 219°. Spec. Gew. 0,877.

Die Analyse der bei 215 bis 220° siedenden Fraction ergab 0,162 = 0,524 CO_2 und 0,160 H_2O
= 0,1428 C und 0,01778 H

Theorie.			Versuch.
C_{12} : 144	=	88,89 %	— 88,10
C_{18} : 18		11,11 %	— 10,98
		100,00	

Dieser Körper, von deutlich öligerer Consistenz als die früheren, löste sich leicht nur in rauchender Schwefelsäure. Die Sulfosäure war beim Stehen an der Luft als vierseitige Tafeln zu erkennen.

Das Baryumsulfosalz bildet, den vorigen sehr ähnlich, ein lockeres undeutlich krystallisirtes Pulver, was, in Wasser sehr schwer löslich, kein Krystallwasser enthält.

0,150 gr. des umkrystallisirten Salzes gaben 0,057 Ba SO_4 = 0,033516 Ba = 22,3 %. Theoretisch sollten es 22,1 % sein.

33,685 wässeriger Lösung hinterließen, über 100° getrocknet, 0,241 Rückstand, demnach ist es in 139 Theilen löslich (bei 14°).

$C_{12} H_{17} SO_3 K$. Das Kaliumsulfosalz erhalten wie das frühere, ist etwas leichter löslich als das Baryumsalz, scheidet sich diesem ähnlich an der Oberfläche der verdunstenden Lösung, sowie in undeutlichen Krystallwarzen ab. Beide Salze werden von Wasser schwer benetzt und erst bei längerer Berührung mit heißem Wasser gelöst.

Das Kaliumsalz enthält kein Krystallwasser, 0,813 verloren nach 4tägigem Stehen im Exsiccator, nach 12stündigem Trocknen bei 115° nur 0,016, 1 H_2O hätte 0,053 Gewichtsverlust bedingt.

$C_{12} H_{16} Br_2$. Dibromtriaethylbenzol. Durch Einwirken von Bromdampf in der Kälte erhalten. Der Kohlenwasserstoff erstarrt in einigen Tagen zu einem Krystallbrei, woraus, mit Alkohol und Aether gereinigt, diese Verbindung isolirt wurde, die aus heißer Alkohollösung ebenso, wie die früheren, beim Kaltwerden in feinen Nadeln ausfällt. Aus Chloroform in langen stark glänzenden Prismen krystallisirend.

Dieser Körper schmolz bei 192° (erstarrte 10° niedriger).

1,343 = 0,373 Ag Br : 0,158 Br = 46,6 %
0,480 = 0,525 „ : 0,223 „ = 44,0 %

Theoretisch bedingen 1., 2., 3. Cl resp. 33,19, 50,0, 60,15%.

Die Mutterlauge deponirt beim Abdunsten ein Oel, was $C_{12}H_{17}Br_2$? mit verdünnter Natronlauge gewaschen, leicht von den bekannten Lösungsmitteln aufgenommen, sich aus Alkohol beim Verdunsten immer ölig ausscheidet; dies wurde destillirt; bei 220° (Siedep. des KW) trat Aufschäumen mit Zersetzung ein und Br H-Entwicklung; hier muß also wieder ein nicht in diese Reihe gehöriges Bromid vorliegen.

$C_{12}H_{16}Cl_2$ und $C_{12}H_{17}Cl$. Ueberschüssiges Chlorgas, lange durch das Oel geleitet, verwandelt dies in ein, dem venetianischen Terpentin ähnliches Product. Mit Natronlauge gewaschen und getrocknet, löst es sich in ziemlich viel heißem Alkohol und wird beim Erkalten wieder ausgeschieden.

0,450 gr. dieses farblosen Körpers gaben

0,450 Ag Cl = 0,1115 Cl = 42,7 %.

Theoretisch 18,7; 30,6; 40,12 % für 1., 2., 3. Cl. Beim Destilliren desselben ging unter 255° schön blaurothes, darüber farbloses Oel über; bei 262° aber Aufschäumen, Bräunung und der gewöhnliche Rückstand. 0,200 des Destillats = 0,185 Ag Cl = 25,3 % Cl, was einem Gemische von Mono- und Dichlorid entspräche. In diesem Falle ist die Bildung einer heterogenen Verbindung, wobei Cl in die Seitenketten des Kohlenwasserstoffes getreten, noch augenscheinlicher, denn die erste Analyse würde das Trichlorderivat beweisen, dessen Existenz doch nicht ersichtlich war.

Das Auftreten dieser schön gefärbten Destillate wurde schon von Fittig und Mitarbeiter (Ann. 150, S. 324 u. Ann. 147, S. 6) bei der Destillation von Monochlor- und Monobrommesitylen „als merkwürdige Erscheinung" bemerkt, wo es immer die Zwischenstufe zwischen dem Mesitylen und der ersten Substitutionsstufe war. So auch hier, wo sie für die kleinen Quantitäten doch in auffallender Menge auftraten.

Die rohen Kohlenwasserstoffe wurden durch gewöhnliche Salpetersäure schön gefärbt, die niedere roth, die höhere mehr blau, dieselbe schöne Färbung bewirkt die erste Berührung von conc. SO_4H_2. Da nun auch das hochsiedende Aceton, was zu

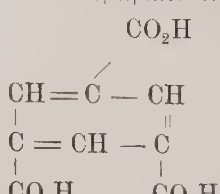
dieser Arbeit verwendet, durch NO_3H blaßroth gefärbt wurde, könnte man eine geringe Beimischung einer Sulfo- oder Oxyverbindung vermuthen, welche jedoch merkwürdig constant sein müßte, wenn sie sich im Verlaufe aller Operationen erhalten und in den obigen Fractionen concentriren könnte.

$C_{12}H_{15}(NO_2)_3$. Die Nitroverbindung, in der früher citirten Weise durch rauchende Salpeter-Schwefelsäure erhalten in kleinen undeutlichen Rhomben, schmolz bei 161°, war bei 260° fast ganz in glänzenden, kleinen prismatischen Doppelkrystallen sublimirt. Dies Sublimat schmolz bei 160—165° und erstarrte bei 160°.

0,0922 analysirt, ergaben zu viel N und war die Analyse aus Mangel an Material nicht wiederholbar.

Der größte Theil der Producte der Einwirkung der Nitrirungsmischung ist aber bei den niedrigen Gliedern weniger, ein rothgelber nicht krystallisirender, nicht destillirbarer, leicht löslicher Körper, der sich aus heißem Alkohol beim Verdunsten als klare halbflüssige Substanz ausscheidet. Diese hat einen sehr anhaftenden penetranten Moschusgeruch, der bei letztbehandelter Fraction am reinsten erscheint.

Leider habe ich keine Oxydationsversuche mehr machen können, doch erhellt aus der oft citirten Arbeit des Herrn Professor Jacobsen, daß in den drei bis jetzt besprochenen Kohlenwasserstoffen die drei Seitenketten symmetrisch gestellt sind, weil aus ihnen Trimesinsäure entstehen kann



wie aus dem Mesitylen; sie könnten daher aus ein oder 2 Molekülen $HC \equiv C - CH_3$, mit 2—1 oder aus 3 Molekülen

$HC \equiv C - C_2H_5$ durch Lösen je einer Bindung aufgebaut sein, analog der Entstehung von Benzol aus $HC \equiv CH$ Acetylen, woraus weiter folgen würde, daß auf diese Weise nur Kohlenwasserstoffe mit höchstens drei Seitenketten entstehen können, wie sie auch bis jetzt nur erhalten und wie sie auch im Steinkohlentheer nicht höher vorkommen.

Das feste, bei 80^0 schmelzende Tetramethylbenzol kann bekanntlich nur synthetisch gewonnen werden.

Ernst und Fittig, (Ann. 139, S. 192) haben aus $^1/_3$ Isoxylol synthetisch ein Trimethyl- und ein Dimethylaethylbenzol dargestellt; ersteres ist vom Mesitylen (1, 3, 5) verschieden. Das Dimethylaethylbenzol (Aethylxylol), was mit dem zuerst hier behandelten isomer ist, hat damit manche Aehnlichkeit, weicht in seinen Derivaten aber wesentlich ab. Es siedet bei 184^0 (gegen 180^0). Sein spec. Gew. bei 20^0 ist 0,878 (gegen 0,864).

Es giebt nur mit stärkster Nitrirungsmischung und schwer ein krystallisirtes Trinitroderivat von 119^0 Schmelzpunkt (gegen 205 oder 238 nach Jacobsen). Mit Brom entstehen selbst durch lange Einwirkung und Wärme nur dickflüssige aus heißer alkoholischer Lösung sich dickflüssig abscheidende Derivate. Das Barymsulfosalz ist im Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt daraus nicht, sondern trocknet langsam zur amorphen Masse ein. Andere vergleichbare Körper sind mir nicht bekannt.

Während die Derivate des Mesitylens hervortreten durch große Leichtigkeit ihrer Bildung wie durch vorzügliches Krystallisationsvermögen, nehmen diese Eigenschaften bei den Derivaten seiner Homologen sichtlich ab. Noch mehr ist es der Fall bei den folgenden Kohlenwasserstoffen, deren Constitution noch unklar ist, die aber muthmaßlich Aethylpropylbenzole sein können. Ihre Consistenz, ihr unkrystallinisches Verhalten spricht dagegen, daß sie einen doppelten Benzolkern enthalten, auch die Analyse, sich den früheren anschließend, ist dem entgegen. Die Gestaltlosigkeit der Derivate kann in manchen Fällen durch die längere Seitenkette bewirkt sein. (Fittig, Schäfer und König, Ann. 149, S. 324 über Propylbenzol und Toluol.)

Das bei 231—236° siedende Oel gab, analysirt, einen dem vorigen sehr nahestehenden C- und Hgehalt.

($C_{13}H_{20}$?). Mehrere Stunden mit Chromsäurelösung gekocht, schied sich eine weiße schmierige Substanz aus, wobei ein an Baldriansäure erinnernder Geruch wahrzunehmen, allein der größte Theil des Oeles destillirte unoxydirt mit den Wasserdämpfen. Beim Nitriren in der vorerwähnten Weise entstand größtentheils wieder ein sich wie die früheren verhaltender rothgelber halbflüssiger Nitrokörper. Die Einwirkung ist so stark, daß bei der geringsten Erwärmung das Oel sich entflammt. Indeß konnte eine kleine Menge einer aus Alkohol in aus verfilzten Säulchen bestehenden Krusten, aus Aether in mikroskopischen schönen starkglänzenden sechsseitigen Säulen krystallisirender Nitroverbindung erhalten werden von 175° Schmelzpunkt, doch zur Analyse nicht ausreichend.

$C_{14}H_{22}$? Das nächste bei 255—260° siedende Oel wurde analysirt:

$$0{,}301 \text{ gaben } 0{,}962\,CO_2 \text{ und } 0{,}308\,H_2O$$
$$= 0{,}2625\,C \text{ und } 0{,}0331\,H$$

$$\left\{\begin{array}{l} C14-144 : 88{,}42\% \\ H22-\ \ 22 : 11{,}58 \end{array}\right. \quad \text{gefunden} \quad \begin{array}{l} 87{,}21\%\,C \\ 10{,}96\%\,H. \end{array}$$

Mit Chlor behandelt, wird es unter starker Chlorabsorbtion in eine farblose, dick terpentinartige, schwach aromatische Masse verwandelt, die von rother Salpetersäure heftig angegriffen und verharzt wird.

Destillirt, beginnt die Masse bei 225° zu sieden, aber gleich hernach, nach dem Auftreten einer Spur violetten Oels tritt bei 280° Aufschäumen und Zersetzung ein mit Hinterlassung der bekannten dunklen gummösen, nicht in Alkohol löslichen Körper.

0,421 des Chlorproducts gaben $AgCl$ 0,800 = 0,1976 Cl = 47%. Es würde 43,3% : 4 at Cl und 48,9% 5 at Cl entsprechen.

Bromdampf längere Zeit (8 Tage) in einem großen Glase auf das Oel einwirkend, erzeugte nur Krystallisationsandeutungen. Das gebromte Erzeugniß, nachdem es durch Lösen und Waschen mit Natronlauge möglichst gereinigt war, schied

sich aus alkoholischer Lösung beim Verdunsten als braune plastische Masse aus.

Davon gaben 0,466 : 0,560 Ag Br : 0,2383 Br = 51,%14, 46% entsprechen 2 Br und 56,2% : 3 Br.

Mit verdünnter 1 : 2 Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht, verwandelte sich das Oel langsam, unter Entwickelung rother Dämpfe in einen schweren weichen harzartigen Nitrokörper. Dieser löste sich sehr leicht in rauchender Salpeterschwefelsäure. Durch Abscheiden von Wasser wurde aber eine schwachgelbe zerreibliche Substanz erhalten, welche nicht aus Alkohol krystallisirt.

Dieses sowie das bei 275—280° siedende Oel lösen sich kalt leicht in rauchender Schwefelsäure. Beim Stehen oder geringen Erwärmen der Lösung tritt Zersetzung ein (SO_2). Aus ersterem wurde ein deutlich krystallinisches Barymsulfosalz, nicht sehr schwer in Wasser löslich, erhalten, zum größeren Theile aber eine leicht in Alkohol lösliche wie auch in Wasser klebrige und nicht krystallisirende aber baryumhaltige Substanz.

Das anscheinende Baryumsulfosalz des letzten Oeles trocknet als amorphe, leicht lösliche klebrige Masse aus seiner Lösung ein.

Mit dem Bedauern, durch Mangel an Zeit und Material verhindert worden zu sein, dem Studium dieser interessanten Körper einen weiteren Umfang zu geben, erledige ich mich schließlich der angenehmen Pflicht, Herrn Professor Dr. O. Jacobsen, durch den ich auf diese Arbeit hingewiesen und welcher mir vielfache Beweise seines Wohlwollens gegeben, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.